

METHOD FOR PRODUCING VINYL CHLORIDE-BASED POLYMER

Patent number: JP2003137909
Publication date: 2003-05-14
Inventor: KAWAKUBO NORIHIKO; AMANO TADASHI
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- **international:** C08F2/18; C08F2/00; C08F2/40; C08F4/34; C08F4/36
- **european:**
Application number: JP20010335827 20011031
Priority number(s): JP20010335827 20011031

Report a data error here

Abstract of JP2003137909

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a vinyl chloride-based polymer capable of remarkably reducing generation of fine polymer particles under a polymerization condition of ≤ 58 deg.C using an oil soluble highly active initiator having 42 deg.C half life temperature in 10 hours.
SOLUTION: This method for producing the vinyl chloride-based polymer is to polymerize a vinyl chloride-containing monomer by suspension polymerization using the oil soluble initiator, use (A) an initiator having 42 deg.C half life temperature in 10 hours and (B) an initiator selected from t-butyl peroxydecanoate and di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate as the oil soluble initiator, initiate feeding of the monomer simultaneously with or during feeding of water, feed a suspension agent, the initiator and a polymerization inhibitor comprising a specific hydroquinone compound and initiate to raise the temperature of the charged mixture in 8 minutes and carry out the polymerization at ≤ 58 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-137909

(P2003-137909A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 8 F 2/18		C 0 8 F 2/18	4 J 0 1 1
2/00		2/00	A 4 J 0 1 5
2/40		2/40	
4/34		4/34	
4/36		4/36	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-335827(P2001-335827)

(22) 出願日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 川窪 紀彦

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信

越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(72) 発明者 天野 正

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信

越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(74) 代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 重合温度58℃以下、10時間半減期温度が42℃以下の油性高活性開始剤を使用する重合条件下において、微細な重合体粒子の生成を著しく低減することができる塩化ビニル系重合体の製造方法を提供する

【解決手段】 塩化ビニルを含む単量体を油性重合開始剤を用いて懸濁重合して塩化ビニル系重合体を製造する方法において、前記油性重合開始剤として、(A)10時間半減期温度42℃以下の開始剤と、(B)トープチルパーオキシネオデカノエート及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートから選ばれる重合開始剤を用いること、水の仕込み開始と同時に又は水の仕込み中に単量体の仕込みを開始し、水及び／又は単量体の仕込み中に懸濁剤、前記開始剤、及び特定のハイドロキノン化合物からなる重合禁止剤を仕込むこと、並びに、原材料の仕込完了後、8分以内に仕込混合物の昇温を開始し重合温度58℃以下で重合を行う上記製造方法。

【特許請求の範囲】

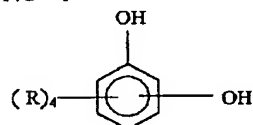
【請求項1】塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合物、油性重合開始剤、懸濁剤及び水を重合容器に仕込み、仕込み後重合温度に昇温する工程を含む、前記塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合物の懸濁重合による塩化ビニル系重合体の製造方法であって、

前記油性重合開始剤として、(A)10時間半減期温度42℃以下の油性高活性開始剤と、(B)ｔ-ブチルパーオキシネオデカノエート(TBPND)及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート(EHPDC)からなる群から選ばれる重合開始剤を用いること、

まず、水の仕込みを開始し、水の仕込み開始と同時に又はその開始後水の仕込み中に塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合物の仕込みを開始すること、

水及び／又は塩化ビニル単量体もしくは塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合物の仕込み中に懸濁剤、前記油性重合開始剤、及び下記式(1)：

【化1】



(1)

【式中、複数のRは独立に水素原子、水酸基又は炭素数1～5個のアルキル基である。】で表されるハイドロキノン化合物からなる重合禁止剤の仕込みを開始すること、上記原材料の仕込完了後8分以内にこれら原材料の仕込混合物の昇温を開始し、58℃以下で重合を行うこと、

を特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、懸濁重合による塩化ビニル系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、塩化ビニル系重合体の製造方法としては、塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合物を、水性媒体中で懸濁剤の存在下に懸濁重合する方法が知られている。この懸濁重合法では、重合初期過程に微細な液滴が多数生成する結果得られた塩化ビニル系重合体中に微細な重合体粒子(直径45μm以下)多く含まれている。これら微細な粒子は、得られた重合体スラリーを脱水処理する際、水との分離が難しく、排水中に多く流れ出し、その後の排水処理に支障をきたしたり、乾燥工程において排気中に多く混入して大気中に放出され、環境に悪影響を与えたりするだけでなく、製品の歩留りを低下させている。これら微細な粒子の割合は、特に、生産性向上の目的で重合温度58℃以下の条件で使用する10時間半減期温度が42℃以下であ

る油性高活性開始剤を使用した場合に増加し易い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、重合温度58℃以下の条件で10時間半減期温度が42℃以下の油性高活性開始剤を使用する条件下において、重合時間を効率よく短縮でき良好な生産性を実現できるとともに、微細な粒子を著しく低減することができる塩化ビニル系重合体の製造方法を提供することにある。

【0004】

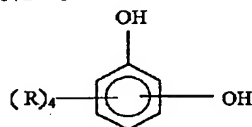
【課題を解決するための手段】本発明らは鋭意研究の結果、かかる課題を解決する手段として、塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合物、油性重合開始剤、懸濁剤及び水を重合容器に仕込み、仕込み後重合温度に昇温する工程を含む、前記塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合物の懸濁重合による塩化ビニル系重合体の製造方法であって、

【0005】前記油性重合開始剤として、(A)10時間半減期温度42℃以下の油性高活性開始剤と、(B)ｔ-ブチルパーオキシネオデカノエート(TBPND)及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート(EHPDC)からなる群から選ばれる重合開始剤を用いること、まず、水の仕込みを開始し、水の仕込み開始と同時に又はその開始後水の仕込み中に塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合物の仕込みを開始すること、水及び／又は塩化ビニル単量体もしくは塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合物の仕込み中に懸濁剤、前記油性重合開始剤、及び下記式

(1)：

【0006】

【化2】



(1)

【式中、複数のRは独立に水素原子、水酸基又は炭素数1～5個のアルキル基である。】で表されるハイドロキノン化合物からなる重合禁止剤の仕込みを開始すること、上記原材料の仕込完了後8分以内にこれら原材料の仕込混合物の昇温を開始し、58℃以下で重合を行うこと、を特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法を提供することになった。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【油性重合開始剤】油性重合開始剤(以下、「開始剤」という)としては、(A)10時間半減期温度42℃以下の開始剤(開始剤(A)という)と、(B)ｔ-ブチルパーオキシネオデカノエート(TBPND)及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート(EHPD

C) からの群から選ばれる開始剤(開始剤(B)という)を使用する。TBPNDとEHPDCは一種単独で使用することも二種併用することもできる。

【0008】開始剤(A)としては、10時間半減期温度42℃以下の開始剤であれば特に制限はなく、例えば、2, 4, 4-トリメチルベンチル-2-パーオキシネオデカノエート(36℃)、1, 1-ジメチル-3-ヒドロキシブチルパーオキシネオデカノエート、3-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルブチルパーオキシネオデカノエート(36℃)、 α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン(36℃)、クミルパーオキシネオデカノエート(36℃)、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート(40℃)、1-シクロヘキシル-1-メチルヘキシルパー*

$$dx/dt = k(a-x) \quad (2)$$

$$\ln[a/(a-x)] = kt \quad (3)$$

(式(2)、(3)中、xは分解した開始剤の濃度、aは開始剤の初期濃度、kは分解速度定数、tは時間を示す)

【0010】半減期は分解により開始剤濃度が初期濃度 $\times 20$

$$kt_{1/2} = \ln 2$$

【0011】上記で測定した開始剤の濃度変化から時間tと $\ln[a/(a-x)]$ との関係をプロットする。得られた直線の傾きをkとして、式(4)からその温度における半減期 $t_{1/2}$ が求められる。従って、10時間半減期温度とは、ある開始剤の $t_{1/2}$ が10時間となる温度として求められる。

【0012】重合開始剤(B)としては、t-ブチルパーオキシネオデカノエート(TBPN)及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシネオデカノエート(EHPDC)

$$\frac{t\text{-ブチルパーオキシネオデカノエート}}{\text{ジ-2-エチルヘキシルパーオキシネオデカノエート}} = 1/9 \sim 9/1$$

の割合で併用することが好ましい。

【0013】開始剤(A)の使用量は、上記単量体100重量部あたり、0.001~1重量部が好ましく、0.005~0.5重量部がより好ましい。開始剤(A)と開始剤(B)との合計使用量は、上記単量体100重量部当たり、通常、0.001~5重量部、好ましくは0.03~0.50重量部である。この開始剤は、重合容器内に水及び/又は単量体の仕込中に重合容器内に投入すればよい。また、水や単量体に仕込む場合には、水中に開始剤を分散させた水性エマルジョンを重合容器内に投入してもよく、また、単量体に開始剤を均一に混合したものを重合容器内に投入してもよい。また、この開始剤は、重合禁止剤を重合容器内に投入した後に単量体の仕込み中に投入するのが好ましい。

〔重合禁止剤〕重合禁止剤(以下、禁止剤という。)と

*オキシネオデカノエート(41℃)、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート(40℃)、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート(41℃)などを挙げる事が出来る。上記において、括弧内に示した温度はそれぞれの開始剤の10時間半減期温度を示す。

【0009】なお、開始剤(A)の10時間半減期温度は、以下のようにして求められる。開始剤濃度が0.1モル/Lのベンゼン溶液を調製する。この溶液を窒素置換を行ったガラス管中に密封して所定温度に調節した恒温槽に浸し、開始剤を熱分解させる。時間に対する開始剤の濃度変化を測定する。上記の反応条件では、開始剤の分解反応は近似的に一次反応として取り扱うことができるので、以下の式(2)、(3)が成り立つ。

※の半分に減ずるまでに要する時間であるから、これを $t_{1/2}$ で示し、式(3)のxにa/2を代入して、以下の関係式を得る。

$$(4)$$

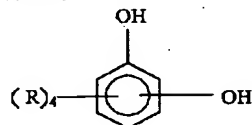
★チルヘキシルパーオキシジカーボネート(EHPDC)からの群から選ばれる開始剤が用いるが、t-ブチルパーオキシネオデカノエートとジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートとを併用して用いるのが好ましい。t-ブチルパーオキシネオデカノエートとジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートとを併用してもちいる場合、重合比で、

【数1】

しては、式(1)：

【0014】

〔化3〕

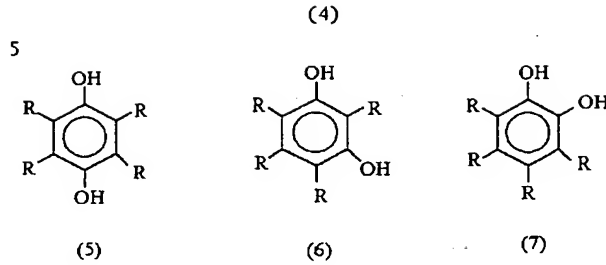


(1)

40 [式中、複数のRは独立に水素原子、水酸基又は炭素数1~5個のアルキル基である。]で表されるハイドロキノン化合物からなる重合禁止剤が使用される。このハイドロキノン化合物には、具体的には、式(5)~(7)：

【0015】

〔化4〕



〔式(5)～(7)において、Rは前記の通りである。〕
で表される化合物が挙げられる。さらに、具体的には、
10 ハイドロキノン、2-*t*-ブチルハイドロキノン、2-
5-ジ(*t*-ブチル)ハイドロキノン、4-*t*-ブチル
カテコール、*t*-ブチルカテコールなどが例示され、中
でも好ましいものは、2-*t*-ブチルハイドロキノン、
及び2、5-ジ(*t*-ブチル)ハイドロキノンである。
また、禁止剤は水及び／又は単量体の仕込中に重合器に
仕込まれる。懸濁剤を重合器内に仕込んだ後に禁止剤を
重合器内に仕込むのが好ましい。

〔0016〕〔プロセス〕本発明の方法では、上述の原
材料が重合器に仕込まれた後8分以内に重合のために原
材料仕込混合物の昇温が開始されるが、仕込み後直ぐに
20 昇温を行わず、仕込み後2～5分の範囲で昇温を開始ず
るのが好ましい。仕込後2分未満に昇温が始まると、得
られる重合体中の粒径45 μm以下の重合体粒子（以
下、微粒子ともいう）の割合が多くなり、5分を超えて
経過後に昇温が始まると該微粒子の割合は減少するもの
の、重合体粒子形成が不安定で粗粒化したり、重合パッ
チサイクルが長くなり、生産性低下の原因となる。

〔0017〕昇温前の温度は、重合温度にもよるが、50
℃以下が好ましく、特に20～50℃、さらに好ましくは30
～45℃である。重合温度は58℃以下であり、好ましく
30 は30～58℃の範囲である。昇温開始から重合温度に
到る昇温時間は通常10～40分であり、好ましくは20～
35分である。

〔0018〕〔その他の原材料〕本発明の製造方法に用
いられる、前述の開始剤及び禁止剤以外の原材料は、塩
化ビニル単量体又はこれを主体とするビニル系単量体混
合物の懸濁重合法に通常使用されるものであれば、特に
制限なく使用される。

〔0019〕・単量体：塩化ビニル単量体のほか、塩化
ビニル単量体を主体とするこれと共重合可能なビニル系
単量体（モノマー）との混合物（塩化ビニルが50重量
%以上）であってもよく、このモノマーとしては、酢
酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ア
クリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エス
テルもしくはメタアクリル酸エステル；エチレン、プロ
ピレン等のオレフィン；ラウリルビニルエーテル、イソ
ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；無水マレイ
ン酸；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン；
その他塩化ビニルと共重合可能な単量体等が挙げられ、
これらは単独又は2種以上の組み合わせで用いられる。

〔0020〕本発明の方法においては、水の仕込みと同
時に、又は水の仕込み開始後水の仕込み中に塩化ビニル
単量体又は、塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合
物の仕込みが開始される。仮に、水の仕込み終了後に塩
化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体を主体とする単量
体混合物の仕込みを開始すると、得られる重合体中の粒
径45 μm以下の重合体粒子の割合が多くなる。塩化ビ
ニル単量体又は塩化ビニル単量体を主体とする単量体混
合物の仕込みは水の仕込み中であって、かつ懸濁剤を仕
込んだ後に開始することが好ましい。

〔0021〕・懸濁剤：懸濁剤としては、例えば、部分
ケン化ポリビニルアルコール；メチルセルロース、エチ
ルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキ
シプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセル
ロース等のセルロース誘導体；ポリアクリル酸；酢酸ビ
ニルと無水マレイン酸との共重合体；ポリビニルピロリ
ドン；ゼラチン等の天然又は合成の高分子化合物等が挙
げられ、これらは1種単独でも或いは2種以上を組み合
わせても用いることができる。

〔0022〕特に好適な懸濁剤の組み合わせは、(a)平
均重合度が150～600で、ケン化度が20～60モ
ル%の油性部分ケン化ポリビニルアルコールと、(b)
30 水性部分ケン化ポリマーとの組み合わせである。上記水性ポリ
マー(d)としては、例えば、平均重合度が800～30
00で、ケン化度が70～90モル%の水性部分ケン
化ポリビニルアルコール；メチルセルロース、エチルセ
ルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシ
プロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセル
ロース等のセルロース誘導体；ポリアクリル酸；酢酸ビ
ニルと無水マレイン酸との共重合体；ポリビニルピロリ
ドン；ゼラチン等が挙げられる。中でも好ましいものは、
平均重合度が800～3000で、ケン化度が70～9
0モル%の水性部分ケン化ポリビニルアルコール及び
ヒドロキシプロピルメチルセルロースである。

〔0023〕懸濁剤の使用量は、上記単量体100重量
部当たり、通常、0.01～5.0重量部、好ましくは
0.01～1.0重量部である。

〔0024〕また、上記油性部分ケン化ポリビニルア
ルコール(a)と、水性部分ケン化ポリマー(b)とを組み合
わせて用いる場合には、成分(a)の使用量は、単量体100重
量部当たり、通常、0.005～1.0重量部、好ましくは
0.005～0.07重量部、さらに好ましくは0.0
50 1～0.04重量部である。成分(b)の使用量は、単量

体100重量部当り、通常、0.005~4.0重量部、好ましくは0.005~0.4重量部、さらに好ましくは0.01~0.1重量部である。また、成分(a)の使用量/成分(b)の使用量の重量比は、通常、1/10~4/1であり、好ましくは1/2~2/1である。懸濁剤の仕込みは、水または単量体の仕込み開始と同時に、又は単量体の仕込み開始後仕込み中に重合器内に開始される。また、懸濁剤の仕込みは水の仕込み中であって、単量体が仕込まれる前に行うことが好ましい。

【0025】・水：本発明に用いる水としては、例えば脱イオン水が挙げられる。該水の使用量は、上記単量体100重量部当り、通常、20~500重量部、好ましくは90~150重量部である。

【0026】本発明の塩化ビニル系重合体の製造方法においては、さらに必要に応じて、塩化ビニル系重合体の製造に適宜使用されるリン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト等の固体分散剤；ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のノニオン性乳化剤；ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のアニオン性乳化剤；重合度調整剤；連鎖移動剤；pH調整剤；ゲル化改良剤；帯電防止剤；架橋剤；安定剤；充てん剤；酸化防止剤；緩衝剤；スケール防止剤等を使用することもできる。

【0027】重合条件についても、従来と同様でよく、例えば、塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体、開始剤、懸濁剤及び水等を重合容器内へ仕込んだ後、重合器の内容物を攪拌しながら昇温し、30~58℃で重合反応を行えばよい。

【0028】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【実施例1】内容積2.1^lのステンレス製重合器（ジャケット及び攪拌機付）の内圧を6.67kPa（絶対圧）になるまで排気した後、脱イオン水900kgを20分間かけて仕込んだ。脱イオン水の仕込開始後1分後に平均重合度が2000で、ケン化度が78モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールの5重量%水溶液6500g、及び平均重合度が300で、ケン化度が48モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールの20重量%水/メタノール溶液（水/メタノールの重量比=1:1）975gの仕込みを開始し、2分間かけて仕込んだ。さらに、脱イオン水の仕込開始後6分後に、重合禁止剤として6.5gの2-*t*-ブチルハイドロキノンTBHQをメタノールに溶解したものの仕込を開始し、2分間かけて仕込んだ。脱イオン水仕込み開始10分後に重合器内容物を60rpmで攪拌し始め、この攪拌を行いながら同時に塩化ビニル単量体650kgの仕込を開始し、20分間かけて仕込んだ。この単量体の仕込途中に、単量体仕込開始か

ら9分後に開始剤としてクミルパーオキシネオデカノエート（CPND、10時間半減期温度36.6℃）、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート（TBPNND、10時間半減期温度46.5℃）、及び2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート（EHPDC、10時間半減期温度43.5℃）をそれぞれ65g、84.5g、及び292.5gを5分間かけて仕込んだ。

【0029】塩化ビニル単量体仕込終了と同時に攪拌回転数を210rpmに高め、攪拌を続けた（仕込条件1、図1参照）。攪拌開始後4分間経過した時点で重合器のジャケットに熱水を注入して昇温を開始し25分かけて重合温度57℃に昇温した。この重合温度57℃で、重合反応を進行させ、重合容器内の内圧が0.6MPa（ゲージ圧）に低下した時点で重合反応を停止し、未反応単量体を回収し、塩化ビニル重合体をスラリー状で重合容器外に抜き出した。このスラリーの一部を微粉測定した。次に残りのスラリー状重合体を脱水機を用いて脱水してから乾燥し、粉末の塩化ビニル重合体を得、粒度分布、可塑性吸収性、かさ比重を評価した。それらの結果を表1に併せて示す。

【0030】（微粉測定）JIS Z8801に準じた#330（目開き45μm）の篩に、得られた重合体スラリー170mlを入れ、約15Lの脱イオン水を使って湿式篩にかけ、篩上と篩下に分けた。篩下は開口径3μmのメンブランフィルターでろ過し、乾燥した。篩上はそのまま乾燥させた。その後それぞれの重量を測定し、得られた全重合体乾燥品中の45μm以下微粉粒子の割合（重量比）を算出した。

【0031】（粒度分布）JIS Z-8801に準じた#60、#80、#100、#150及び#200の各篩を用いて、乾燥した重合体試料を篩分けし、各篩を通過した試料の割合（重量%）を求めた。

【0032】（可塑性吸収性）内径25mm、深さ85mmのアルミニウム合金製容器の底にグラスファイバーを詰め、該容器に重合体試料10gを投入し、この試料が入ったアルミニウム合金製容器にジオクチルフタレート（DOP）15mLを加えた。そして、30分間放置して試料にDOPを充分浸透させた後、1500Gの加速度下で試料から過剰量のDOPを遠心分離した。試料に吸収されたDOPの量をDOP吸収前の試料の重量に対する重量%として求めた。

（かさ比重）JIS K-6721に準拠して測定した。

【0033】【実施例2】実施例1の仕込条件を図1の仕込条件3に代えた以外は、すべて実施例1と同じ様に重合した。即ち、原材料の仕込は次のように行った。内容積2.1^lのステンレス製重合器（ジャケット及び攪拌機付）の内圧を6.67kPa（絶対圧）になるまで排気した後、脱イオン水900kgを20分間かけて仕込んだ。脱イオン水の仕込開始後1分後に平均重合度が2000で、ケン化度が78モル%の部分ケン化ポリビニルアル

コールの5重量%水溶液6500g、及び平均重合度が300で、ケン化度が48モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールの20重量%水/メタノール溶液(水/メタノールの重量比=1:1)975gの仕込みを開始し、2分間かけて仕込んだ。次に、脱イオン水仕込開始10分後から、重合器内容物を60rpmで攪拌し始めるとともに、この攪拌を行いながら同時に塩化ビニル単量体650kgの仕込を開始し、20分間かけて仕込んだ。単量体の仕込開始後11分後に6.5gの2-tert-ブチルヒドロキノンTBHQをメタノールに溶解したものを2分間で仕込み、その仕込終了後に、開始剤としてクミルバーオキシネオデカノエート(CPND、10時間半減期温度36.6℃)、tert-ブチルバーオキシネオデカノエート(TBPND、10時間半減期温度46.5℃)、及び2-エチルヘキシルバーオキシジカーボネート(EHPDC、10時間半減期温度43.5℃)をそれぞれ65g、84.5g、及び292.5gを5分間で仕込んだ。

【0034】塩化ビニル単量体の仕込終了と同時に攪拌回転数を210rpmに高め、攪拌を続けた(仕込条件3)。攪拌開始後4分間経過した時点で重合器のジャケットに熱水を注入して昇温を開始するなどの以降の操作は実施例1と同様に行い、得られた重合体の評価も同様に行った。

【0035】【比較例1】実施例1で重合禁止剤を添加しなかった以外は、すべて実施例1と同様に重合し評価した。

【0036】【比較例2】実施例1の仕込条件1を図1の仕込条件2に代えて塩化ビニル単量体仕込終了後と同時に重合器のジャケットに熱水を注入して昇温を開始した以外はすべて実施例1と同様に重合し評価した。な

10

お、仕込条件2は、仕込条件1において脱イオン水仕込み終了後に塩化ビニル単量体の仕込み開始をした条件である。

【0037】【比較例3】比較例2で重合禁止剤を添加しなかった以外は、すべて比較例2と同様に重合し評価した。

【0038】【比較例4】比較例3で重合開始剤としてTBPNDの仕込み量を230ppm(対単量体重量)とし、CPNDを仕込まなかった以外は、すべて比較例3と同様に重合し評価した。

【0039】【比較例5】実施例2において重合禁止剤としてTBHQを用いる代わりにtert-ブチルヒドロキシアニソール(BHA)を用いた他は、すべて実施例2と同様に重合し評価した。

【0040】【比較例6】比較例2において、塩化ビニル単量体仕込終了後から10分後に、重合器のジャケットに熱水を注入して昇温を開始した以外は、すべて実施例2と同様に重合を開始した。重合開始後、ジャケットによる除熱コントロールが困難となり重合途中で重合を中止した。

【0041】【比較例7】実施例2において、塩化ビニル単量体仕込終了後から10分後に重合器のジャケットに熱水を注入して昇温を開始した以外は、すべて実施例2と同様に重合を開始した。重合開始後ジャケットによる除熱コントロールが困難となり重合途中で重合を中止した。実施例及び比較例の結果をまとめて表1及び表2に示す。

【0042】

【表1】

30

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
重合開始剤 (ppm:単量体仕 込量に対する重 量 割合)	CPND (ppm)	100	100	100	100	100
	TBPND (ppm)	130	130	130	130	130
	EHPDO (ppm)	450	450	450	450	450
仕込条件		条件1	条件3	条件1	条件2	条件2
重合禁止剤の添加 (ppm:単量体仕込量に対する重 量 割合)		TBHQ 10ppm添 加	TBHQ 10ppm添 加	(無)	TBHQ 10ppm 添加	(無)
原材料の仕込み完了後から昇温 を開始するまでの時間 (分)		4	4	4	0	0
重合時間 (時間・分)		4時間15 分	4時間16 分	4時間1分	4時間6分	4時間6 分
かさ比重 (g/ml)		0.553	0.551	0.551	0.548	0.555
可塑剤吸収量 (%)		24.0	23.5	24.0	23.0	23.8
粒度分布 ppm (wt%)	#60	100	100	100	100	100
	#80	68.7	65.9	71.5	74.5	69.9
	#100	33.4	35.1	35.1	38.8	35.3
	#150	5.5	7.1	5.7	8.8	6.2
	#200	0.2	0.5	0.5	0.7	0.8
重合体乾燥品中の45 μ m以下 微粉粒子の割合 (ppm)		270	285	3800	4850	6800

【0043】

* * 【表2】

		比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
重合開始剤 (ppm:単量体仕込 量に対する重量 割合)	CPND (ppm)	0	100	100	100
	TBPND (ppm)	230	130	130	130
	EHPDO (ppm)	450	450	450	450
仕込条件		条件 2	条件 3	条件 2	条件 3
重合禁止剤の添加 (ppm:単量体仕込量に対する重量 割合)		(無)	BHA 10ppm添 加	TBHQ 10ppm添 加	TBHQ 10ppm添 加
原材料の仕込み完了後から昇温を開 始するまでの時間 (分)		0	4	10	10
重合時間 (時間・分)		4時間6 分	4時間16 分	重合中止	重合中止
かさ比重 (g/ml)		0.553	0.553	—	—
可塑剤吸収量 (%)		23.2	23.4	—	—
粒度分布 ppm (wt%)	#60	100	100	—	—
	#80	77.1	64.4	—	—
	#100	43.0	33.5	—	—
	#150	8.1	6.9	—	—
	#200	1.0	0.9	—	—
重合体乾燥品中の45 μ m以下微粉 粒子の割合 (ppm)		3550	5300	—	—

【0044】(注)

CPND: クミルバーオキシネオデカノエート (10時
間半減期温度 36℃)

TBPND: t-ブチルバーオキシネオガノエート (1

0時間半減期温度 46℃)

EHPDC: ジー2-エチルヘキシルバーオキシジカー
ボネート (10時間半減期温度 44℃)

TBHQ: 2-t-ブチルヒドロキノン

BHA: t-ブチルヒドロキアニソール
【0045】

【発明の効果】本発明により、塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合物、開始剤、懸濁剤及び水を重合容器に仕込み、前記塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体を主体とする単量体混合物を懸濁重合する工程を含む塩化ビニル系重合体の製造方法にお*

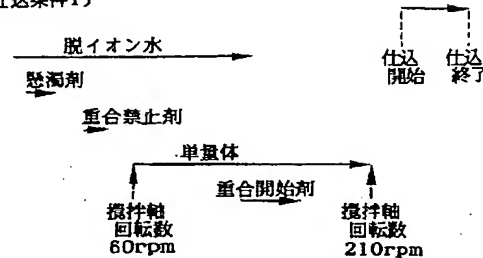
*いて、得られる重合体中に含まれる直径 $45\mu\text{m}$ 以下の粉体粒子の割合が3000ppm(重量)以下、必要に応じて100ppm以下、さらには500ppm以下である塩化ビニル系重合体を生産性良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

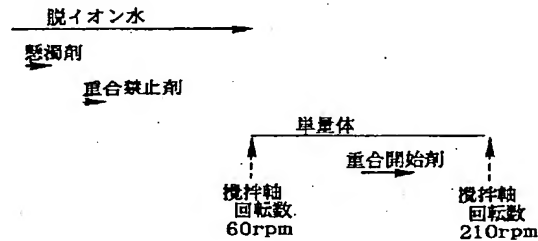
【図1】実施例で使用した仕込条件1、2及び3を示す。

【図1】

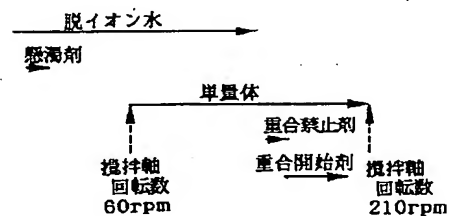
〔仕込条件1〕



〔仕込条件2〕



〔仕込条件3〕



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 BA08 BB01 BB02 BB09 JA06
JA07 JA08 JB01 JB09 JB14
JB22 JB26 NA18 NB01 NB04
4J015 BA07 BA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.